

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05319925 A**

(43) Date of publication of application: **03.12.93**

(51) Int. Cl.

C04B 35/49
H01L 41/187

(21) Application number: **04124509**

(22) Date of filing: **18.05.92**

(71) Applicant: **TOYOTA MOTOR CORP**

(72) Inventor: **SAKAI TAKENOBU**
KATO YUKIHIRO

(54) **PIEZOELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the composition having a piezo-electrostriction constant and a Curie temperature both maintained at the substantially same high values as those of conventional compositions and simultaneously having an antifolding strength of ≈ 80 MPa, the antifolding strength representing the strength of the composition.

CONSTITUTION: The piezoelectric porcelain composition

has a composition represented by formula:
 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y-z}\text{NbZ})\text{O}_{33}$ [0.08 \leq x \leq 0.14,
0.49 \leq y-0.5x \leq 0.51, 0.02<x \leq 0.06]. The diameters of
crystal particles in the composition are reduced by
increasing the Nb content in comparison with
conventional compositions, and consequently the
diameters of pores are minimized, thereby improving the
strength of the composition.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-319925

(43)公開日 平成5年(1993)12月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 4 B 35/49	A			
H 0 1 L 41/187		9274-4M	H 0 1 L 41/ 18	1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-124509

(22)出願日 平成4年(1992)5月18日

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地(72)発明者 酒井 武信
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内(72)発明者 加藤 幸広
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

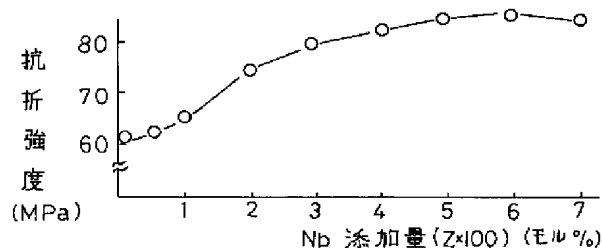
(74)代理人 弁理士 大川 宏

(54)【発明の名称】 圧電磁器組成物

(57)【要約】

【目的】圧電歪み定数とキュリー温度は従来とほぼ同等の高い値を維持するとともに、強度を代表する抗折強度が80MPa以上となる組成とする。

【構成】式 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y-z}\text{Nb}_z)\text{O}_3$ 〔式中、 $0.08 \leq x \leq 0.14$ 、 $0.49 \leq y - 0.5x \leq 0.51$ 、 $0.02 < z \leq 0.06$ 〕で表される組成を有する圧電磁器組成物。Nbを従来より多くすることで結晶粒径が小さくなり、その結果空孔径が小さくなることにより強度が向上する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 式 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y-z}\text{Nb}_z)\text{O}_3$ 〔式中、 $0.08 \leq x \leq 0.14$ 、 $0.49 \leq y - 0.5 \leq 0.51$ 、 $0.02 < z \leq 0.06$ 〕で表される組成を有することを特徴とする圧電磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、 PbTiO_3 - PbZrO_3 系（以下、PZT系という）の圧電磁器組成物に関する。本発明の圧電磁器組成物は、特に高い強度を必要とされる自動車用の圧電アクチュエータなどに利用できる。

【0002】

【従来の技術】PZT系の圧電磁器は優れた圧電特性を示し、音響ピックアップ、圧電点火装置、フィルタ、圧電アクチュエータなどとして広く用いられている。このPZT系の圧電磁器を圧電アクチュエータとして利用する場合、圧電特性が良好なこと、すなわち圧電歪み定数（ d_{33} ）が大きいことが望ましい。また自動車の部品として用いられる場合には、使用温度が 100°C 付近になることから、分極劣化を防止するためにはキュリー温度（ T_c ）が 180°C 以上であることが望ましい。この圧電歪み定数とキュリー温度は、圧電磁器を構成する金属元素の種類とその組成割合により大きく変動することがわかってきている。

【0003】例えばPZT系固溶体にNbを加えると、K定数誘電率が向上し、それに伴って圧電歪み定数も大きくなることが知られている。またPbをSrで置換することにより、誘電率が高くなることも知られている。さらに特開平2-288381号公報には、式 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y-z}\text{Nb}_z)\text{O}_3$ 〔式中、 $0.08 \leq x \leq 0.14$ 、 $0.49 \leq y - 0.5 \leq 0.51$ 、 $0.005 \leq z \leq 0.02$ 〕で表される組成とすることで、 $400 \times 10^{-12} \text{ m/V}$ 以上の圧電歪み定数と、 200°C 以上のキュリー温度が達成できた圧電磁器組成物が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで近年、PZT系の圧電磁器の利用範囲が拡大し、例えばフューエルインジェクタなど自動車のエンジン制御部品への利用も検討されている。しかしこのような部品に利用した場合には高温条件下で $200 \sim 400 \text{ kg}$ の荷重が加わるため、駆動耐久性が大きな問題となる。この駆動耐久性を向上させるためには、高いキュリー温度と高い強度を有する圧電磁器を用いることが必要である。ところが、特開平2-288381号公報に開示された圧電磁器組成物では、圧電歪み定数とキュリー温度は満足されるものの強度が不十分であった。

【0005】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、圧電歪み定数とキュリー温度は従来とほぼ

同等の高い値を維持するとともに、強度を代表する抗折強度が 80 MPa 以上となる組成とすることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の圧電磁器組成物は、式 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y-z}\text{Nb}_z)\text{O}_3$ 〔式中、 $0.08 \leq x \leq 0.14$ 、 $0.49 \leq y - 0.5 \leq 0.51$ 、 $0.02 < z \leq 0.06$ 〕で表される組成を有することを特徴とする。本発明者らは、特開平2-288381号公報に開示された組成物の抗折強度を向上させるために鋭意研究した結果、Nbの含有量を規定範囲より多くすることで抗折強度が著しく向上することを発見し、本発明を完成した。Nbの含有量を増すと圧電歪み定数及びキュリー温度は低下するために、前記公報では $z \leq 0.02$ としていた。しかしNbを増すと確かに圧電歪み定数とキュリー温度は低下するが、その低下度合いは僅かで充分使用可能な範囲にあり、それよりも抗折強度向上の度合いの方が極めて大きいことを見出したのである。

【0007】Srの組成割合xを $0.08 \leq x \leq 0.14$ としたのは、この範囲を外れると圧電歪み定数が $400 \times 10^{-12} \text{ m/V}$ より小さくなり、 0.14 より大きくなるとキュリー温度も 180°C 未満となるからである。Zrの組成割合yは、Srの組成割合xとの関連で $0.49 \leq y - 0.5 \leq 0.51$ とする必要がある。y - 0.5 xがこの範囲を外れると、圧電歪み定数及び抗折強度が不足する。

【0008】Nbの組成割合zは、 $0.02 < z \leq 0.06$ の範囲とされる。zが 0.02 より小さいと抗折強度の増大が望めず、 0.06 を超えると圧電歪み定数及びキュリー温度が不足する。 $0.03 \leq z \leq 0.05$ の範囲が特に好ましい。Pb、Sr、Zr、Ti及びNbの組成割合をx、y、zが上記範囲となるように構成することにより、圧電歪み定数が $400 \times 10^{-12} \text{ m/V}$ より大きく、キュリー温度が 180°C 以上となり、かつ抗折強度が 80 MPa 以上の圧電磁器となる。

【0009】

【作用】本発明の圧電磁器組成物では、Nbの組成割合zが $0.02 < z \leq 0.06$ の範囲とされ、従来に比べてNbが多く含まれている。これにより圧電磁器結晶の粒径が小さくなる。例えば、Nbが1モル%の場合には平均粒径が約 $10 \mu\text{m}$ であるが、Nbを4モル%とすると平均粒径が約 $2 \mu\text{m}$ に低下することが明らかとなっている。したがって、圧電磁器内部に生成する空孔径が小さくなり抗折強度が向上する。

【0010】なおNbの組成割合を増すことにより、圧電歪み定数とキュリー温度は低下するが、zが 0.06 以下であれば圧電歪み定数及びキュリー温度の低下度合いが小さく、自動車部品用としても十分利用可能な範囲にある。

【0011】

【実施例】以下、実験例により本発明を具体的に説明する。

(実験例1) 主成分の成分比が式 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y-z}\text{Nb}_z)\text{O}_3$ で表される場合に、 $x=0.11$, $y=0.55$ で固定とし、 $0.005 \leq z \leq 0.07$ の範囲で z を選んで、酸化鉛(PbO)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化チタン(TiO_2)及び五酸化ニオブ(Nb_2O_5)粉末を調合し、ボールミルにて48時間湿式混合した。これを脱水乾燥後、空気中で800℃・5時間仮焼した。その後再びボールミルにて48時間湿式粉碎し、脱水乾燥した。

【0012】得られた混合粉末にバインダとしてポリビニルアルコール(PVA)を1重量%加えて造粒し、成形圧力1000kg/cm²で直径20mm、厚さ1mmの円板に成形し、1250℃で1時間焼成して圧電磁器を得た。この圧電磁器は、 z の値が異なる混合粉末についてそれぞれ作製した。 z の値が異なる組成のそれぞれの圧電磁器は、両表面にそれぞれ銀電極が形成され、50KV/cmの印加電圧により100℃のシリコンオイル中で30分の間極処理を行った。そして24時間放置後、それぞれの圧電磁器について圧電歪み定数

(d_{33})、キュリー温度及び抗折強度を測定した。結果を図1～図3に示す。圧電歪み定数(d_{33})は、圧電磁器に印加する電圧を0Vと500Vで切替え、圧電磁器の歪み量を表面粗さ計にて直接計測して求めた。またキュリー温度は誘電率の温度変化から求めた。そして抗折強度は、スパン10mmの治具により圧電磁器をそのまま抗折して求めた。

【0013】図1及び図2より、Nbの含有量が増加するにつれて d_{33} とキュリー温度は低下していることがわかる。しかしNbの含有量が6モル%以下($z \leq 0.06$)

であれば、圧電歪み定数(d_{33})は 400×10^{-12} m/V以上の値を示し、キュリー温度は180℃以上であって、十分な使用可能範囲にある。一方図3より、Nbの含有量が2モル%を超える($0.02 < z$)と、抗折強度が著しく増大し、6モル%で飽和してそれ以上含有しても抗折強度はむしろ低下傾向にあることが明らかである。

(実験例2) 次に、Nbの含有量を4モル%($z=0.04$)に固定し、PbをSrで6～16モル%置換しZr/(Zr+Ti)を0.51～0.60の範囲で変化させた組成($x=0.06 \sim 0.16$, $y=0.51 \sim 0.60$)で粉末を調合した。それぞれの調合粉末の組成を図4に丸数字で示す。なお、Sr源としては炭酸ストロンチウム(SrCO_3)を用いた。そして実験例1と同様にしてそれぞれの圧電磁器を作製し、同様に圧電歪み定数(d_{33})、キュリー温度及び抗折強度を測定した。結果を表1に示す。

【0014】表1より、圧電歪み定数(d_{33})が 400×10^{-12} m/V以上、キュリー温度が180℃以上、さらに抗折強度が80MPa以上のものを選んで図4中に表示すると、図4の斜線域が求められた。この斜線域を x と y を用いた数式で示すと、 $0.08 \leq x \leq 0.14$ かつ $0.49 \leq y - 0.5$ $x \leq 0.51$ となる。すなわち、式 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y-z}\text{Nb}_z)\text{O}_3$ 式において z が0.04のときに、 $0.08 \leq x \leq 0.14$ かつ $0.49 \leq y - 0.5$ $x \leq 0.51$ であれば、圧電歪み定数(d_{33})とキュリー温度を最適な範囲に維持しつつ、高い抗折強度が得られ、アクチュエータ材料として最適であることがわかる。

【0015】

【表1】

図4中の 対応No.	x	y	d_{33} ($\times 10^{-12}$ m/v)	キュリー 温度 (°C)	抗折強度 (MPa)	評 価
1	0.06	0.55	200	250	65	×
2	0.06	0.54	320	245	65	×
3	0.06	0.53	340	240	68	×
4	0.06	0.52	330	240	64	×
5	0.06	0.51	180	245	65	×
6	0.08	0.56	250	235	65	×
7	0.08	0.55	400	230	80	○
8	0.08	0.54	440	225	82	○
9	0.08	0.53	410	230	82	○
10	0.08	0.52	250	235	68	×
11	0.10	0.57	240	210	70	×
12	0.10	0.56	470	205	83	○
13	0.10	0.55	480	200	84	○
14	0.10	0.54	440	200	82	○
15	0.10	0.53	260	210	70	×
16	0.12	0.58	270	190	71	×
17	0.12	0.57	420	185	82	○
18	0.12	0.56	560	180	83	○
19	0.12	0.55	440	185	84	○
20	0.12	0.54	260	200	65	×
21	0.14	0.59	270	190	70	×
22	0.14	0.58	420	180	83	○
23	0.14	0.57	440	180	80	○
24	0.14	0.56	410	180	80	○
25	0.14	0.55	250	170	60	×
26	0.16	0.60	200	165	66	×
27	0.16	0.59	300	160	70	×
28	0.16	0.58	310	155	72	×
29	0.16	0.57	270	150	67	×
30	0.16	0.56	180	155	63	×

【0016】

【発明の効果】すなわち本発明の圧電磁器組成物によれば、圧電歪み定数、キュリー温度及び抗折強度の全てが高い値をもつ圧電磁器が得られる。したがって高温高荷重時であっても割れが生じにくいので、自動車部品用の圧電アクチュエータに特に適した材料である。

【図面の簡単な説明】

【図1】Nb添加量と圧電歪み定数 (d_{33}) の関係を示

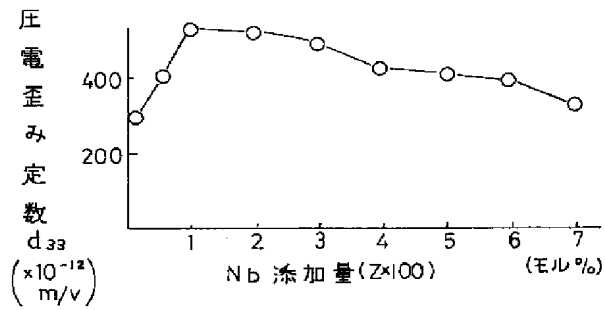
すグラフである。

【図2】Nb添加量とキュリー温度の関係を示すグラフである。

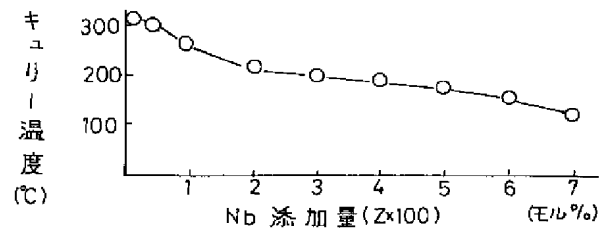
【図3】Nb添加量と抗折強度の関係を示すグラフである。

【図4】本発明の組成物のx値とy値の最適範囲を説明するグラフである。

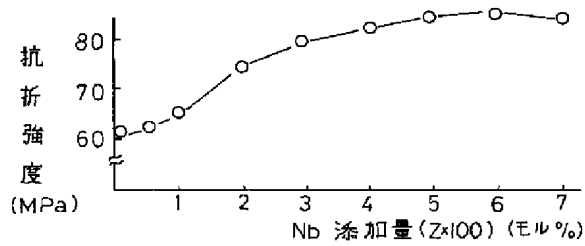
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

